

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-78505

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 6	7258-4F		
// C 0 8 L 23:02		7107-4 J		
67:00		8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-239564

(22) 出願日 平成3年(1991)9月19日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 関 昌夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 橋本 貴史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 プラスチック成形品の改質方法

(57) 【要約】

【目的】 高いレベルの改質効果を経時変化なくプラスチック成形品に付与することができる方法を提供せんとするものである。

【構成】 本発明のプラスチック成形品の改質方法は、低温プラズマにプラスチック成形品を接触させて表面改質するに際し、一酸化炭素、窒素、酸素の三者混合ガスを使用することを特徴とするものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低温プラズマに接触させてプラスチック成形品表面を改質するに際し、一酸化炭素、窒素、酸素の三者混合ガスを使用することを特徴とするプラスチック成形品の改質方法。

【請求項2】 三者混合ガスの一酸化炭素：窒素：酸素の混合比が、1：0.1～0.3：0.03～0.1であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック成形品の改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐久性に優れたプラスチック成形品の表面改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック成形品を例えば、アルゴン、窒素ガスの低温プラズマに接触させて、表面に親水基を形成させ、吸水性、防汚性、接着性などを改善することはよく知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、かかる従来の低温プラズマによる改質された性能は、処理後大気中に取り出して数秒後あるいは数分後には性能低下がはじまり、数時間後あるいは数十時間後には処理前のものとあまり変わらない程度まで低下してしまうという欠点を有していた。つまり、表面特性が経時的に大幅に変化するという欠点があった。本発明の目的は、かかる従来技術に鑑み、経時変化のない低温プラズマ処理による表面改質方法を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述目的を達成するため、次の構成を有する。すなわち、本発明のプラスチック成形品の改質方法は、低温プラズマにプラスチック成形品を接触させて表面改質するに際し、一酸化炭素、窒素、酸素の三者混合ガスを使用することを特徴とするものである。

【0005】

【作用】 本発明は、低温プラズマ処理によりプラスチック成形品の表面を改質した場合に、改質性能に経時変化を起こさない方法を鋭意検討した結果、一酸化炭素、窒素および酸素の三者混合ガスを用いた特定雰囲気ガスを使用することにより意外にも達成されることを究明したものである。しかも、上述ガスを特定範囲の比率で混合した混合ガスを用いると安定して、経時変化することなく優れた改質効果を達成できるという新事実を究明して完成されたものである。

【0006】 本発明のプラスチック成形品とは、繊維状、フィルム状、ロッド状等のあらゆる形状の製品が含まれる。

【0007】 本発明の低温プラズマとは、0.001～50 Torrの真空系内に非重合性ガスを連続的に導入し、

2

電極間に電圧を印加することにより発生するグロー放電に晒す処理をいうものである。本発明は、かかる非重合性ガスとして、一酸化炭素、窒素ならびに酸素の三者の特定ガスを、特定の範囲の比率で混合した混合ガスを使用する。混合比率は、一酸化炭素1に対し、窒素を0.1～0.3、酸素を0.03～0.1の割合（重量）で混合したものが好ましく、かかる混合ガスのプラズマでプラスチック成形品を処理すると、改質された表面の性能は経時変化することはないという特異な効果を発揮する。ここで窒素と酸素の混合比率は、空気中の窒素と酸素の混合比も含むものであるから、勿論、一酸化炭素と空気を混合したものも本発明の三者混合ガスである。本発明で使用される混合ガスは、他のガスの混入をできるだけ避けるのが好ましい。たとえば、非重合性ガスの中でも希ガス類は、混合しても影響は小さいが、それでも、三者混合ガス1に対し、好ましくは0.05以下、さらに好ましくは、0.01以下に押さえるのが性能上よい。

【0008】 本発明の電圧を印加するための電源は、交流、直流のどちらでも使用することができる。交流の中でも特に高周波のものが好ましく使用され、たとえば、放電の持続性、均一性からは、好ましくは1 KHz～10 GHz、さらに好ましくは1 KHz～20 MHzのものがよい。

【0009】 処理装置としては、電極を真空容器内に設置する内部電極型と真空容器の外に設置する外部電極型があるが、どちらの方式でも本発明の効果を付与することができる。これらの方式の中でも、処理効果の効率からすると、内部電極型の方が好ましい。

【0010】 電極の形状は、平板状、棒状など、目的に応じて組み合わせて使用することができるが、放電電極として金属棒の表面にガラスを被覆したもの、アース電極として金属、例えばステンレス製の板や、ドラム状のものを、好ましくは0.5～10 cm、さらに好ましくは3～7 cmの電極間距離で用いるのが、放電に斑がなく均一な処理ができて好ましい。両電極は必要に応じて水などで冷却するのがよい。処理されるプラスチック成形品は、該電極の間を通過させるか、あるいは放電により生成した電子、イオン、ラジカルなどの活性種を別の真空容器に導いて、処理する放電部に直接被処理物をさらさない方式により処理することにより、被処理物の表面を全く損傷することなく処理することができるが、反応の効率からは電極間を通過させるのが好ましい。

【0011】 本発明の処理を行う真空度は、上述の如く0.001～50 Torrと定義したが、その中でも、さらに好ましくは0.01～20 Torr、特に好ましくは0.1～5 Torrの条件がよい。0.1 Torr以下では、活性種の平均自由行程距離が小さく被処理物へ到達する確率は高くなるが、生成される活性種の絶対量が少なくなり、それだけ処理時間が長くなるきらいがあり、反対に真空

3

度が5 Torr以上では、放電が不均一なものになりにくく、また活性種の平均自由工程距離が大きくなる傾向があるので処理効率が低下しやすくなる。

【0012】本発明のプラズマを生成するための放電電力は、放電電力を放電電極の面積で割った値で表わすことができる。その値は、好ましくは0.5～8 W/cm²である。0.5 W/cm²より小さいと、処理に時間がかかりすぎる傾向があり、8 W/cm²を越えると放電が不安定になりやすい傾向がある。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例1～12、比較例1～8

ポリエステルフィルム（東レ（株）製 二軸延伸 100 μ）を、次の条件でプラズマ処理し表面改質の程度および経時変化の程度を水接触角で測定した。

4

【0014】（プラズマ処理）

装置：内部電極方式 放電電極：ステンレスチューブをガラスで被覆

アース電極：ステンレス製ドラム

放電周波数：350 KHz

放電電力：1.5～4 W/cm²

真空度：0.4～1.5 Torr

処理時間：30秒

（水接触角）協和界面科学（株）製 CA-A型接触角

10 計

（経時変化）25℃×65%RHの室内に一定時間放置したものの接触角を測定した。表1中のCO/N₂/O₂は、混合ガスの比率を示し、ブランクはプラズマ処理なしを意味する。

【0015】

【表1】

表 1

	ガス流量比 (ml / 分)	真空度 (Torr)	放電電力 (KW/cm ²)	接触角 (度)					
				処理後の放置時間 (hr)					
				0.1	2	10	50	200	1500
実施例	CO/N ₂ /O ₂								
1	40/8/2.5	0.4	1.5	15	17	14	14	16	15
2	"	0.4	4.0	5	6	5	8	5	6
3	"	0.7	3.0	10	10	10	12	10	11
4	"	1.5	3.2	21	23	20	22	21	24
5	40/4/1.2	0.7	3.2	13	12	13	15	15	14
6	40/4/4	0.7	3.2	12	14	12	16	11	12
7	40/12/1.2	0.7	3.2	19	23	18	18	18	18
8	40/12/4	0.7	3.2	8	8	10	7	9	8
9	40/8/5	"	"	25	30	38	48	50	54
10	40/18/2	"	"	22	34	34	50	48	56
11	40/10/10	"	"	20	28	38	40	50	54
12	CO/Air 40/10	0.7	3.0	15	15	11	13	13	14
比較例	CO/N ₂ /O ₂								
1	40/8/0	0.4	4.0	28	38	46	54	54	58
2	40/0/4	"	"	34	46	48	48	50	50
3	CO 100%	0.4	4.0	38	42	48	56	56	58
4	CO "	0.7	3.2	44	48	56	54	62	60
5	N ₂ "	0.4	4.0	28	38	46	48	56	62
6	O ₂ "	"	"	36	44	58	60	60	60
7	Ar "	"	"	32	38	50	56	50	56
8	ブランク	—	—	65	68	64	68	63	66

【0016】表1から明らかなように、実施例1～12は、比較例1～8のものに比して処理直後の改質効果が大きく、特に、実施例1～9のものは、効果レベルが高く、その経時変化もほとんどなかった。

【0017】実施例13、比較例9～10

目付50 g/㎡のポリプロピレン長繊維不織布を実施例1の処理装置を用い、放電周波数100KHz、放電電力3.6 W/cm²、真空度0.5 Torr、処理ガス流量CO/Air=80/40 (ml/分)で40秒という処理条件で処理した。改質効果をJIS L 1096

(バイレック法)に準じて水の吸水性を水に浸漬後1分と60分経過した時点の吸い上げ距離を測定した。

【0018】経時変化は、実施例1と同様の室内に放置して0.1時間後及び850時間後に測定した。

【0019】比較例として、ガスを窒素(100%)

100ml/分とした以外は実施例13と同様に処理したもの(比較例9)、及びプラズマ処理しないもの(ブランク：比較例10)を用意し、それぞれ評価した。

【0020】

【表2】

表 2

	水の上昇距離 (mm)			
	処理後 0. 1 時間		処理後 8 5 0 時間	
	浸漬後 1 分	浸漬後 6 0 分	浸漬後 1 分	浸漬後 6 0 分
実施例 1 3	2 6	1 3 4	2 4	1 3 2
比較例 9	4	2 8	2	1 4
比較例 1 0	0	1	0	1

【0021】表2から明らかなように、実施例13のものは、比較例9、10のものに比して優れた吸水性を示し、かつその経時変化が非常に小さいことを示した。

【0022】実施例14、比較例11~12

ポリエステル繊維100デニール24フィラメントの加工糸（東レ（株）製）を縦糸、緯糸に使用して、平織物を製織し、常法により精練、セットしたものを実施例1と同様の装置で、放電周波数13.56MHz、放電電力 0.8W/cm²、真空度1.0Torr、ガスとしてCO/N₂/O₂を80/8/2.5ml/分の流量で15秒処理した（実施例14）。

【0023】改質性能は実施例13と同様に評価した。

【0024】比較例として、ガスをO₂とし、その流量を100ml/分とし実施例14と同様に処理して、評価した（比較例11）。また、プラズマ処理をしないものを比較例12とした。

【0025】表3から、実施例14の不織布は、比較例11、12の不織布に比して経時変化のない優れた吸水性能を持つことがわかった。

【0026】

【表3】

表 3

	水の上昇距離 (mm)			
	処理後 0. 1 時間		処理後 8 5 0 時間	
	浸漬後 1 分	浸漬後 6 0 分	浸漬後 1 分	浸漬後 6 0 分
実施例 1 4	3 5	1 6 8	3 1	1 5 9
比較例 1 1	1 9	7 3	9	4 3
比較例 1 2	7	4 1	5	4 0

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、安定して、経時変化の

ない優れた改質効果を有するプラスチック成形品を提供し得る。